

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-90852

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月22日

C 03 C 21/00
 C 03 B 37/023
 C 03 C 25/00
 G 02 B 6/00
 6/10

8017-4G
 6602-4G
 8017-4G
 7370-2H
 7370-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

⑯ 特願 昭58-197945

⑯ 出願 昭58(1983)10月22日

⑰ 発明者 吉田 和昭 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線
製造所内⑰ 発明者 飯野 顯 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線
製造所内⑰ 発明者 西村 真雄 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線
製造所内

⑯ 出願人 古河電気工業株式会社

⑯ 出願人 日本電信電話公社

⑯ 復代理人 弁理士 斎藤 義雄

最終頁に続く

明細書の内容(内容に変更なし)
明細書

1. 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 石英系の光ファイバガラスを D₂ または D₂ 化合物含有雰囲気中にさらして該ガラスに OD 基を含有させることを特徴とする光ファイバガラスの処理方法。
- (2) 光ファイバ用の多孔質ガラス母材を構成している光ファイバガラスを所定の雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。
- (3) 光ファイバ用の透明ガラス母材を構成している光ファイバガラスを所定の雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。
- (4) 光ファイバを構成している光ファイバガラスを所定の雰囲気中にさらす特許請求の範囲第1項記載の光ファイバガラスの処理方法。
- (5) ハロゲン含有ガス雰囲気中で処理した後

光ファイバガラスを所定の雰囲気中にさらす特許請求の範囲第2項記載の光ファイバガラスの処理方法。

(6) D₂ または D₂ 化合物含有雰囲気が室温よりも高い温度を有して特許請求の範囲第1項ないし第5項いずれかに記載の光ファイバガラスの処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は通信、画像伝送、エネルギー伝送などに用いられる光ファイバの製造技術に関し、特に長波長域での長期信頼性が高く、耐放射線性に優れた光ファイバが得られるガラス処理方法に関する。

石英ガラスをコアとする光ファイバが適用される分野の1つとして、原子力発電所内のような放射線環境下での用途が急増しつつある。

これの理由として、通信用の場合には光ファイバの軽量、細径、無誘導性が、イメージガイドやライトガイドの場合にはその優れた低損失性が大きなメリットとなるためである。

性の改善が必要となる。

殊に高濃度のOH基を含有した石英系ガラスをコアとする光ファイバの場合、OH基に起因した波長0.95μm、1.39μmでの吸収損失があり、波長0.8μmでの光伝送はもちろん、波長1.30μmでの光伝送は不可能に近いといわれている。

このため、耐放射線性に関してOH基と同等の効果をもつが、吸収損失が長波長帯にシフトしているOD基含有の石英系ガラスが注目されている。

OD基を含有する石英系ガラスの場合、波長1.28μm(OH基での1.95μmに対応)、波長1.68μm(同1.24μmに対応)、波長1.87μm(同1.39μmに対応)などにおいて吸収がみられる。

さらにOD基を含有する石英系ガラスの場合、波長0.8μmでの低損失化が期待されている。

かかるOD基含有の石英系光ファイバを製造する手段としては、特開昭49-9514号の

特にイメージガイドの場合、従来多用されていた多成分系ガラスに比べ、石英系光ファイバは放射線照射による損失増がきわめて小さい利点を有しております。これの実用化が急速に広がりつつある。

しかしながら、 γ 線、中性子線、X線、電子線など、高エネルギーの放射線環境下では石英系光ファイバといえども放射線とともに伝送損失増を免がれることができない。

この伝送損失の増加を少しでも抑制するため種々の検討がなされており、例えばコア中のOH基が多いものは上記損失増が比較的小さいとか、光ファイバの紡糸条件が上記損失の増加量に大きな影響をおよぼすことなどが既知の事項となっている。

このような検討結果から、例えば、コア中にOH基を数100ppm程度含有する、しかも最適の条件で紡糸された光ファイバが原子力分野での使用に耐え得ると考えられたが、放射線照射による損失増は依然として大きく、更なる特

ように、火炎加水分解反応によるストート合成中にD₂を用いる方法やソルゲル法でつくられたドライゲル(dry gel)を、まずC₂H₄処理し、つぎにD₂O雰囲気中でC₂H₄→OD交換する方法などが知られているが、これららの方法は高価なD₂、D₂Oなどを大量に使用するため工業的に好ましくなく、特にD₂O雰囲気中でストートを処理する方法では、ガラスの失透を招きやすく、良質の光ファイバ母材が得がたい。

本発明はOD基を含有する石英系の光ファイバガラスにつき、より耐放射線性の優れたものが得られる処理方法を新規に提供しようとするものである。

本発明の処理方法は、石英系の光ファイバガラスをD₂またはD₂化合物含有雰囲気中にさらして該ガラス中にOD基を含有させることを特徴としている。

以下、本発明方法の具体的実施例について説明する。

本発明における光ファイバガラスとは、光フ

アイバ用の多孔質ガラス母材を構成している石英系のガラスストート成形体、光ファイバ用の透明ガラス母材を構成している石英系のガラス成形体、光ファイバを構成しているガラス成形体などを含む総称であり、気相あるいは液相のガラス原料などは含まない。

上記光ファイバガラスに関して、これが多孔質ガラス母材であるとき、公知のVAD法、OVD法、ソルゲル法などによりつくられ、透明ガラス母材は、これら各法によりつくられた多孔質ガラス母材を透明ガラス化することにより、または公知のMCVD法、PCVD法により得られ、さらに光ファイバは透明ガラス母材を加熱延伸することにより得られる。

また、光ファイバガラスが上記母材段階にあるとき、ガラスパイプが必要に応じてジャケットされることがある。

最終製品としての光ファイバガラスは上記光ファイバであり、これにはモノコアをもつ単心型、マルチコアをもつ多心型などがある。

光ファイバのコアを構成するガラスは石英系であるが、そのクラッドに関しては石英系のほか、シリコーンゴムや弾性系樹脂のごとき低屈折率プラスチック材料からなるときもある。

用途別にいうと、上記光ファイバは通信用、イメージガイド用、ライトガイド用としてつくられる。

光ファイバのコアは純粋な SiO_2 であると、放射線照射による損失増が小さく、好ましい。

コア中の OH 基含有量は、 $1.3 \mu m$ や $1.55 \mu m$ などの長波長域で用いる場合、少ないことが好ましいが、 $0.85 \mu m$ のごとき短波長域、あるいはイメージガイドのごとき可視光領域で用いるとき、コアがあらかじめ、ある程度の OH 基を含有していると、耐放射線特性上、好結果を得ることが多い。

通信用光ファイバでは広帯域性を要求されることがあり、このような場合、コアは F、Ge、P などがドープされた GI 型屈折率分布のドープト石英であつてもよい。

程でつくられるような場合とか、クラッドがプラスチック製である場合は、コア用ガラスのみが上記処理を受けることもある。

好ましい処理段階は光ファイバガラスが多孔質ガラス母材のときであり、その理由は D_2 (または D_2O) の拡散が容易となるからである。

イメージガイドの場合は、透明ガラス母材を一たん直径数 $\sim 0.数 mm$ に加熱延伸し、これにより得られた細棒を数千～数万本引きそろえて溶融一体化し、さらにその一体化物を直径 $0.数 mm \sim 数 mm$ のファイバに加熱延伸する工程をとるのであり、このイメージガイドでは、上記細棒をつくっているときは、その細棒をつくった後、これを溶融一体化するまでの間に上記処理を行なうのも好ましい。

D_2 (または D_2O) 含有雰囲気中での処理温度は $50^\circ C$ 以上であり、より高温であると処理時間が短縮できるので好ましい。

光ファイバの段階では、1 次被覆材料の劣化を防ぐ上で処理温度を $100 \sim 250^\circ C$ 程度と

コアが上記ドープト石英であるとき、石英系クラッドとしては純 SiO_2 でもよいが、コアの屈折率が SiO_2 と同程度もしくはそれ以下であると、クラッドは F、B などがドープされたドープト石英が用いられる。

もちろん光ファイバは ST 型の場合もあり、單一モード伝送型、多モード伝送型のいずれもあり得る。

上述の光ファイバガラスは、 D_2 含有雰囲気中、あるいは D_2 化合物 (D_2O) 含有雰囲気中にさらされ、これにより、そのガラス中に OD 基を含有することとなる。

この段の処理は、既述の説明から理解できるように、多孔質ガラス母材の段階、透明ガラス母材の段階、光ファイバの段階、光ファイバ防糸工程と同期する段階など、任意 1 の段階で、または任意 2 以上の段階で、あるいはすべての段階で行なわれる。

また、コア用ガラスがクラッド用ガラスよりも先行して、あるいはクラッド用ガラスと別工

するのがよく、透明ガラス母材、多孔質ガラス母材の段階では $100 \sim 1600^\circ C$ 程度の処理温度が選ばれる。

また、透明ガラス母材の処理時ではこれを延伸し得る温度 (例えば $2000 \sim 2100^\circ C$) での処理も可能であり、多孔質ガラス母材の処理ではこれを焼結し得るまでの処理温度が好ましい。

本発明において、光ファイバガラスを D_2 (または D_2O) 含有雰囲気中にさらして処理するとき、例えばその処理温度が室温であると D_2 などが光ファイバガラス中にに入るだけで OD 基は生成されがたい。

したがつてその処理温度を室温よりも高くすることが大切である。

比較的低温にて光ファイバガラス D_2 などと接触させ、これによりその D_2 などを光ファイバガラス中に含浸させた後、該ガラスを高温に加熱することも有効である。

この場合は光ファイバガラスの中心にまで D_2

特開昭60-90852(4)

によりOH基はないがOD基のある光ファイバガラスが得られる。

この脱水処理は~5 vol%以下のC₂H₂または塩素化合物を含むHe雰囲気が用いられる。

逆にOH基が100 ppm以上、好しくは1000 ppm程度になると損失が徐々に減少することになる。

このような場合はD₂(またはD₂O)処理前の多孔質ガラス母材にOH基を多量に含有させる。

また、光ファイバガラスに分子構造上の欠陥があると都合のよい場合があり、このような場合はD₂(またはD₂O)処理前の透明ガラス母材を加熱延伸するとか、放射線照射するなどして上記欠陥を増加させる。

つぎに本発明の具体例とその比較例について説明する。

具体例1

純粋SiO₂からなるコア用多孔質ガラス母材をVAD法により作製し、これを常法により透明ガラス化する一方、BおよびFをドープした

などが一様に含浸できるので、これを加熱して例えばOH基+D₂、OD基+HD交換を行なわせると、コア中のOD基濃度がOH基濃度よりも多くなるので好ましい。

D₂などの圧力は特に限定しないが高圧であるほど処理時間を短縮できる利点が得られる。

D₂含有雰囲気中においてOH基濃度の高い光ファイバガラスを処理するとき、上記交換式の繰り返しによりOH基の反応が起ると、はじめ光ファイバガラスの外表面に近いところから内部にわたってOD基/OH基濃度が減少していくことになる。

多孔質ガラス母材の場合、これをそのままD₂処理するとOD基含有率は増加するがOH基も含有することになり、OH基による吸収損失が都合悪いときもある。

このときは多孔質ガラス母材をハロゲン、例えばC₂H₂、F₂などのハロゲンガスあるいはハロゲン化合物ガスの存在下で処理して脱水処理した後、D₂(またはD₂O)処理するとよく、これ

ドープト石英をMCVD法により石英管の外周に堆積させてクラッド用ガラスをつくり、この石英管を上記コア用透明ガラス母材の外周にジャケットした後、当該母材を紡糸するとともに1次コートしてコア直径5.0 μm、外径1.25 μm、シリコーンゴムによる被覆外径4.00 μmの光ファイバを得た。

この光ファイバは比屈折率が0.75%、コア中のOH基含有量が0.1 ppm程度である。

つぎに上記光ファイバを、200°C、1 kg/cm²のD₂含有雰囲気中にて24時間処理したところ、その光ファイバガラスは約3.0 ppmのOD基を含有した。

その後、上記光ファイバにT線(CO⁶³、10¹⁶ rad/hr)を照射したところ、1時間後の損失増は2.0 dB/kmであつた(使用波長0.85 μm)。

比較例1

具体例1と同様の光ファイバをつくり、これをD₂処理することなく上記と同様の放射線照射を行なつたところ、1時間後の損失増が2.00 dB/km。

にもなつた。

具体例2

純粋SiO₂からなるコア用多孔質ガラス母材のC₂H₂をVAD法により作製し、これを0.5%を含むHe気流中にて900°C、3時間の加熱により脱水処理した後、500°CのD₂含有雰囲気(気流)にて3時間処理した。

このあと、He雰囲気にかえて上記母材を1380°Cにて透明ガラス化した。

上記によりOD基を含有したコア用透明ガラス母材の外周に、具体例と同様のクラッド用ガラス付石英管をジャケットし、以下具体例1と同様にして光ファイバを得た。

この光ファイバOD基は5.00 ppmに達していたが、OH基は1 ppm以下であつた。

さらに具体例2の光ファイバにつき、具体例1と同様の放射線照射を行なつたところ、1時間後の損失増は1.8 dB/kmであつた(使用波長0.85 μm)。

以上の事項は光ファイバを耐放射線性の観点

特開昭60- 90852(5)

常法により防糸してコア直徑 5.0 μm 、クラッド外徑 5.6 μm 、外徑 12.5 μm の光ファイバを得た。

この光ファイバを 100°C、1 kg/cm² の D₂ 含有雰囲気中(気流中)にて 8 時間処理したところ、当該処理後の損失増は 1.0 dB/km であった(使用波長 1.3 μm)。

つぎに上記処理後の光ファイバを H₂雰囲気中(100°C、1 kg/cm²)に 24 時間保持し、その伝送特性の安定性を上記と同じ波長で測定したところ、損失増は 0.6 dB/km であった。

比較例 2

具体例 2 と同じ光ファイバをつくり、これを D₂処理することなく上記と同じ測定を行なつたところ、損失増が 2.4 dB/km にもなつた。

なお、波長 0.95 μm での吸収ピークに関して、具体例 3 では 0.3 dB/km の損失増であつたのに対し、比較例 2 では 1.3 dB/km の損失増となつた。

また、波長 1.3 μm における具体例 3、比較

から述べたものであるが、本発明方法により処理された光ファイバは長期にわたつて安定な伝送特性を有するので、この点についても説明する。

すなわち、ある特殊環境下では、光ファイバの周辺に水素の存在することがあり、例えば貴重金属があるところに水が注入されたり、ある種の被覆材を有するときの加熱下では光ファイバの周辺に H₂ が発生し、この水素が光ファイバ中に拡散して損失増を招く。

本発明のごとく処理を受けた光ファイバガラスでは H₂ による損失増がきわめて小さく、その伝送特性につき長期安定性を有する。

これに関する具体例とその比較例を以下に示す。

具体例 3

MCVD 法により、GeO₃—P₂O₅—SiO₂($\Delta = 1\%$) の GI 型屈折率分布をもつコア用ガラスと、P₂O₅—F—SiO₂ からなるクラッド用ガラスとをもつ透明ガラス母材をつくり、これを

例 2 の伝送特性の安定性はわずかな差であるといえるが、波長 0.8 μm に関しては具体例 2 の安定性が比較例 2 を大きく上回つた。

具体例 4

VAD 法により、GeO₃—F—SiO₂($\Delta = 1\%$) の GI 型分布をもつコア用多孔質ガラスと純 SiO₂ からなるクラッド用多孔質ガラスとをもつ多孔質ガラス母材をつくり、これを常法により透明ガラス化ならびに防糸してコア直徑 5.0 μm 、外徑 12.5 μm の光ファイバを得た。

この光ファイバを具体例 3 と同様に D₂ 処理し、具体例 3 と同様に耐水素性のテストを行なつたところ、損失増は 0 dB/km であった。

比較例 3

具体例 4 と同様の光ファイバをつくり、これを D₂ 処理することなく既述の耐水素性テストを行なつたところ、損失増が 0.24 dB/km になつた。

以上説明した通り、本発明の処理方法によるときは、光ファイバガラス中に充分かつ効果的

に OD 基を含有させることができ、これにより光ファイバガラスの耐放射線性、長期にわたる伝送特性の信頼性などが確保できるとともに処理易度も充分にあるので、光ファイバガラス処理が簡単に実施できる。

特許出願人
代理人弁理士 井藤誠

第1頁の続き

⑦発明者 折茂 勝巳 市原市八幡海岸通6番地 古河電気工業株式会社千葉電線
製造所内
⑦発明者 中原 基博 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内
⑦発明者 稲垣 伸夫 茨城県那珂郡東海村大字白方字白根162番地 日本電信電
話公社茨城電気通信研究所内

手 続 補 正 書(方 式)

昭和59年2月10日

特許庁長官殿

1. 事件の表示 特願昭58-197945

2. 発明の名称 光ファイバガラスの処理方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
古河電気工業株式会社

4. 律代 理人 〒100

住所 東京都千代田区有楽町1丁目6番6号 小谷ビル
TEL (580) 6812・(591) 6812

氏名 (9043) 弁理士 斎藤 雄

5. 補正命令の日付 昭和59年1月31日

6. 補正の対象

明細書全文、委任状

7. 補正の内容

別紙の通り、委任状、タイプ新書した明細書
全文(内容に変更なし)を提出します。

以 上